

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001 年 12 月 13 日 (13.12.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
**WO 01/94668 A1**

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: **C25D 15/00**, H01M 4/88, 8/10

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/04693

(22) 国際出願日: 2001 年 6 月 4 日 (04.06.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2000-169302 2000 年 6 月 6 日 (06.06.2000) JP  
特願2000-173960 2000 年 6 月 9 日 (09.06.2000) JP  
特願2000-216187 2000 年 7 月 17 日 (17.07.2000) JP  
特願2000-244525 2000 年 8 月 11 日 (11.08.2000) JP  
特願2001-149494 2001 年 5 月 18 日 (18.05.2001) JP

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

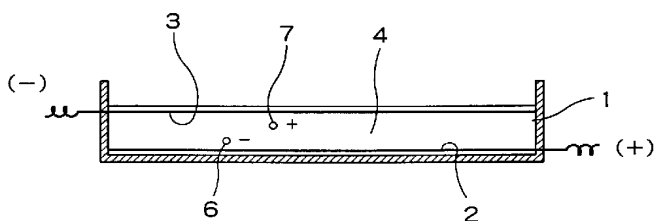
(71) 出願人 および  
(72) 発明者: 古屋 長一 (FURUYA, Nagakazu) [JP/JP]; 〒400-0024 山梨県甲府市北口1-6-24-604 Yamanashi (JP).

(74) 代理人: 弁理士 幸田全弘 (KOHDA, Masahiro); 〒105-0004 東京都港区新橋4丁目24番11号 中村ビル5階 幸田国際特許事務所 Tokyo (JP).

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: GAS DIFFUSION ELECTRODE, METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME AND FUEL CELL USING IT

(54) 発明の名称: ガス拡散電極、その製造方法及びそれを用いた燃料電池



(57) Abstract: A method for manufacturing a gas diffusion electrode for use as an oxygen cathode in an electrolytic soda process and in a fuel cell in a short time through a simple operation, a gas diffusion electrode, and a fuel cell employing the gas diffusion electrode as a compositional material. A gas diffusion electrode material principally comprising micro particles of fluororesin contained in dispersion liquid is deposited, by electrophoresis, on the surface of a conductive basic material to form a porous body containing fluororesin serving as the gas supply layer and/or the reaction layer of the gas diffusion electrode.

[続葉有]

WO 01/94668 A1



---

(57) 要約:

食塩電解の酸素陰極及び燃料電池等に用いられるガス拡散電極を、簡単な操作で短時間に製造できる方法及びガス拡散電極、並びに該ガス拡散電極を構成素材として用いた燃料電池に関するもので、電気泳動によって、分散液中に含まれるフッ素樹脂微粒子を主体とするガス拡散電極材料を、導電性基材の表面に析出させてフッ素樹脂含有多孔質体を形成し、得たフッ素樹脂含有多孔質体を、ガス拡散電極のガス供給層又は／及び反応層とする。

## 明 細 書

ガス拡散電極、その製造方法及びそれを用いた燃料電池

## 5 技術分野

この発明は、食塩電解の酸素陰極及び燃料電池等に用いられるガス拡散電極に関するものである。

より詳しくは、簡単な操作で短時間に製造することのできるガス拡散電極と、このガス拡散電極の製造方法、並びにこのガス拡散電極を構成素材として用いた

10 燃料電池、特に、固体高分子電解質型の燃料電池に関するものである。

## 背景技術

ガス拡散電極は、食塩電解の酸素陰極や、酸水素燃料電池等に使用される電極であって、このガス拡散電極を用いる燃料電池の構成は、酸素を供給する酸素極  
15 (カソード) と、電解質を保持する電解質板、及び燃料が供給される燃料極 (アノード) の3つの要素から成り立っているもので、食塩電解では、酸素を供給する酸素極 (カソード) のみを酸素陰極として用いられている。

特に、固体高分子電解質型の燃料電池では、イオン交換膜 (固体高分子電解質膜) の両面に、ガス拡散電極が配置された構造を有している。

20 このガス拡散電極は、反応層とガス供給層から構成されるもので、通常の状態では、固定表面である電極上において、液体である電解質と気体の反応ガスが供給されて三相界面が形成され、その界面において電気化学的反応が進行しつつ、発電又は復極を行うものである。

これらのガス拡散電極は、通常、触媒、カーボンブラック、四フッ化エチレン  
25 樹脂 (P T F E 分散液) 及び集電体から構成される。

通常、その厚みは0.6 mm程度で、この内の0.5 mm程度がガス供給層、

0. 1 mm程度が反応層という構造を有している。

ガス拡散電極を形成するガス供給層は、例えば、疎水性カーボンブラックと、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）の微粒子を構成成分としている。

また、反応層は、触媒微粒子、親水性カーボンブラック、疎水性カーボンブラック及びポリテトラフルオロエチレン（P T F E）の微粒子を構成成分とするものである。

したがって、その製造においては、まず、原料として触媒微粒子、親水性カーボンブラック、疎水性カーボンブラック及びP T F E分散液などが使用される。

また、必要に応じて、固体高分子電解質（フッ素系イオン交換樹脂：デュポン社製液体ナフィオンなど）溶液を併用し、界面活性剤を含むカーボンブラックの質量の凡そ20～100倍の水を用いてこれらが均一に混合され、分散された液とされている。

これらのガス拡散電極材料を、水性液中に微細に分散するためには、超音波照射等が採用され、それらにより各粒子はコロイド状になり安定化している。

15     ガス拡散電極は、これらガス拡散電極材料が分散された液（以下、単に「分散液」という。）を用いて調製される。

その際、ガス拡散電極のガス供給層や反応層を形成するためには、分散液から分散媒体を除く必要がある。

分散媒体の除去は、例えば、その手段として、濾過を採用しようとする、微細に分散され安定化した微粒子の濾過が困難で、濾過終了までに要する時間が2日間以上と長時間に及び、容易なものではない。

その解消のため、この分散液にアルコールを加えて強制的に凝集させる手段を取ると、濾過時間は3時間程度に短縮されるが、この方法ではP T F E微粒子の偏析が生じやすく、生成した反応層に、局部的にP T F E濃度が異なり、構成成分が均一ではないという問題が生じやすい。

分散媒体が濾過などによって除去されたものは、乾燥し、溶溶剤ナフサを

加えてシート化することにより、反応層用シートやガス供給層用シートとする。

ついで、これを重ね合わせてシート化して所定の厚さのガス拡散電極用シートとし、さらに、このシートから分散に用いられた界面活性剤を除去し、乾燥し、集電体と共にホットプレスすることによりガス拡散電極を得ている。

- 5        また、イオン交換膜（固体高分子電解質膜）の両面にガス拡散電極が配置された構造を有する固体高分子電解質型の燃料電池は、触媒を担持させたカーボンブラックの分散液に、固体高分子電解質（フッ素系イオン交換樹脂：デュポン社製液体ナフィオンなど）溶液を添加混合したのち、凝集剤を添加し、フッ素樹脂で絡め取られた触媒担持カーボンブラックと、フッ素樹脂が混合された液を得たの
- 10        ち、これを反応層形成用分散液とし、テフロン膜などに塗布乾燥して反応層膜を形成し、得た反応層膜と固体高分子電解質膜（フッ素系イオン交換樹脂：デュポン社製ナフィオンなど）を加熱圧着することで反応層—固体高分子電解質を接合することによって得られる。

- かかるこの方法に関しても、多くの改良提案がなされており、その一部を示す
- 15        と、以下のとおりである。

- 1)        貴金属触媒を担持した炭素粉末の有機溶媒分散液と、固体高分子電解質のアルコール溶液とを混合して固体高分子電解質をコロイド状とし炭素粉末に吸着させたものを塗布する方法（特開平10-302805号公報）
- 2)        触媒と固体高分子電解質の分散物を塗布したのち、酸性溶液で処理する方
- 20        法（特開平11-45730号公報）
- 3)        触媒を含有するインク状あるいはペースト状の触媒混合物を、電解質膜表面に塗布後ガス拡散層を加熱圧接する方法（特開2000-90944号公報）
- 4)        精製した固体高分子電解質膨潤膜に、高分子電解質溶液を塗布したのち、
- 25        極性基を有する有機溶媒に浸漬して得た三次元連通性の孔を有する多孔質電解質を用いる方法（特開2000-106200号公報）

などがある。

しかしながら、これらの方法はいずれも、凝集、塗布、乾燥など複雑な工程を必要とし、製造コストの未だ高いものであり、製造コストを低下させることと、性能の向上が強く求められているのが現状である。

- 5      また、反応層などにおける、局部的に P T F E 濃度が異なって、均一ではないという性質は、製品であるガス拡散電極の反応層、ガス供給層の性能に反映され問題とされる。

- すなわち、長期耐久試験で明らかになることであるが、この P T F E 濃度の不均一が電極の濡れ易さの原因となり、電極寿命を短縮させる大きな要素となっ  
10      ている。

この欠点を解消するため、分散液の均一な分散状態をそのまま残した状態で固形化できれば、電極の高性能と長寿命を損なうおそれが無い。

- しかしながら、均一な状態で固形化するには、分散液をそのまま濾過する必要があり、先に述べたように濾過は困難で、濾過終了までに要する時間が、2 日間  
15      以上と長時間に及ぶ。

そのため、含水率の高い分散液から、短時間で含水率の小さいケーキ状（固形物）にすることが望まれる。

一方、凝集、濾過などの工程は煩雑で、製造コストが高く、大きなシートを製作することが困難であるという問題点も有し、その解決も求められている。

- 20      前記の課題を解決するため、発明者は、分散液の均一な分散状態を残した状態で、短時間で含水率の小さな均一な反応層、ガス供給層を有するガス拡散電極を得るために、従来の技術の工程の解析を行った。

- そして、この解析の結果に基づいて、より簡単な手段で、ガス拡散電極、さらには固体高分子電解質型燃料電池の基本要素であるガス拡散電極の反応層、ガス  
25      供給層を製造する手段について鋭意研究を行ったのである。

その結果、本発明者は、

イ、固体高分子電解質（フッ素系イオン交換樹脂：デュポン社製ナフィオン溶液など）のアルコール溶液においては、溶液中での固体高分子電解質のゼータ電位がマイナスであるため、電場をかけると陽極側に電気泳動して電着すること

ロ、水中に分散されたフッ素樹脂微粒子なども、通常、負イオンを帯びているた

- 5 め、電気泳動により一方の電極に付着し、簡単に分散媒と分離されること、すなわち、2枚の電極（金属板）の間に分散液を満たして凡そ2～300Vの電圧を加えると、電気泳動によって、負イオンを帯びているフッ素樹脂微粒子などは、陽極付近にケーキ状に均一に付着してフッ素樹脂含有多孔質体を形成し、得られたフッ素樹脂含有多孔質体はガス拡散電極の反応層、ガス供給層として
- 10 優れた性能を発揮するものであること

ハ、カーボンブラックなどはエタノール中ではゼータ電位は示さず、電気泳動を起こさないものも、固体高分子電解質溶液やフッ素樹脂微粒子を含む分散液の電気泳動時に、これらと固体高分子電解質やフッ素樹脂微粒子ともに共斥すること

- 15 を見出し、この知見を応用することにより、前記課題を解決し得ることを見出した。

この発明の目的は、含水率の高い分散液から、短時間で含水率の小さい、しかもフッ素樹脂の偏析による濃度差が生じない、均一な濃度分布を有するフッ素樹脂含有多孔質体、特にケーキ状のフッ素樹脂含有多孔質体を調製し、該フッ素樹脂含有多孔質体を用いて、ガス拡散電極の反応層やガス供給層を調製し、高性能で長寿命を有するガス拡散電極を、容易な製造方法で、かつコストを安く製造せんとするものである。

- また、この発明の目的は、量産性に優れ、簡単な装置によって安価に製造でき、かつ高性能で長寿命の固体高分子電解質型の燃料電池を、しかも原材料となる固体高分子電解質膜も、ナフィオン（デュポン社製）などの固体高分子電解質の溶液（以下、「溶液」という。）からなる電気泳動液に、陰極と陽極とを浸し、電
- 25

流を流すことで固体高分子電解質を陽極側に電気泳動させ、陽極上又は陽極近傍に設置した基体、具体的には多孔体上に電着させて調製する方法を提供することである。

## 5 発明の開示

前記の目的を達成するため、この発明は、

電気泳動によって、分散液中に含まれるフッ素樹脂微粒子を主体とするガス拡散電極材料を、導電性基材の表面に析出させて形成したガス供給層又は／及び反応層を構成素材としたことを特徴とするガス拡散電極である。

## 10 また、この発明は、

電気泳動によって、主体とするフッ素樹脂微粒子以外に、疎水性カーボンブラック、親水性カーボンブラック及び触媒から選ばれた1種もしくは2種以上の微粒子を分散液中に含むガス拡散電極材料を、導電性基材の表面に析出させてフッ素樹脂含有多孔質体を形成したガス供給層又は／及び反応層を構成素材としたことを特徴とするガス拡散電極である。

## 15 さらに、この発明は、

電気泳動によって、分散液中に含まれるフッ素樹脂微粒子を主体とするガス拡散電極材料を、導電性基材の表面に析出させてフッ素樹脂含有多孔質体を形成し、得たフッ素樹脂含有多孔質体を、ガス拡散電極のガス供給層又は／及び反応層とすることを特徴とするガス拡散電極の製造方法である。

## 20 また、この発明は、

電気泳動によって、主体とするフッ素樹脂微粒子以外に、疎水性カーボンブラック、親水性カーボンブラック及び触媒から選ばれた1種もしくは2種以上の微粒子を分散液中に含むガス拡散電極材料を、導電性基材の表面に析出させてフッ素樹脂含有多孔質体を形成し、得たフッ素樹脂含有多孔質体を、ガス拡散電極のガス供給層又は／及び反応層とすることを特徴とするガス拡散電極の製造方法で



ある。

また、この発明は、

前記記載のガス拡散電極を構成素材とすることを特徴とする燃料電池である。

さらにまた、この発明は、

- 5 前記記載のガス拡散電極を構成素材とすることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池である。

#### 図面の簡単な説明

- 第1図は、この発明におけるフッ素樹脂微粒子含有多孔質体及びガス拡散電極  
10 の製造方法の一例を示す概略説明図である。

第2図は、この発明におけるフッ素樹脂微粒子含有多孔質体及びガス拡散電極の他の製造方法を示す概略説明図である。

第3図は、この発明におけるフッ素樹脂含有多孔質体の製造の際の電着量の温度依存性を示す図である。

- 15 第4図は、この発明におけるフッ素樹脂含有多孔質体の製造の際の電着効率（1クーロン当りの電着量）の温度依存性を示す図である。

第5図は、この発明におけるフッ素樹脂含有多孔質体の製造の際の含溶媒率の温度依存性を示す図である。

- 20 第6図は、この発明の実施例9において用いたアクリルセルの概略説明図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

- 以下、この発明のガス拡散電極、特にその反応層及びガス供給層、それらの製造方法並びに燃料電池を添付の図面に基づいて詳細に説明するが、この発明はこ  
25 れらの実施の形態にのみに限定されるものではない。

この発明において、ガス拡散電極を構成する反応層及びガス供給層の全て、も

しくはいずれかは、電気泳動により形成されたものであることを特徴とするものである。また、このガス拡散電極を、固体高分子電解質膜の両面に配置された構造を有する固体高分子電解質型の燃料電池における固体高分子電解質膜も、電気泳動により形成させることが可能である。

- 5      第1図は、この発明のガス拡散電極の製造方法を示す概略説明図であって、この製造方法は、直流安定化電源、平行に置いた多孔質対極、銀網及びフッ素樹脂微粒子を主体とするガス拡散電極材料の分散液を、基本的な構成要素とするものである。

＜電気泳動浴の構成＞

- 10      円筒状のガラス容器1の底部に銀網を敷いてアノード2としたのち、ガラス容器1に分散液4を満たし、この分散液4の液面の少し下方に、ニッケル網を銀網と平行に設置してカソード3とする。

電気泳動に際しては、理論上、アノード2とカソード3は水平又は垂直に配置されたいずれの状態でも行うことができる。

- 15      しかしながら、分散液中に分散している疎水性カーボンプラックや、親水性カーボンプラックなどが重力により沈降し易いので、アノード2とカソード3は水平に配置し、かつ電気泳動によりフッ素樹脂微粒子などが移動する方向と重力による沈降方向が同じになるように、ガス拡散電極材料を付着させる導電性基材、すなわち、アノード2を、通常下方に配置することが好ましい。

- 20      以下、この説明においては、アノード2にガス拡散電極材料を析出付着させる方法について説明する。

なお、アノード2とカソード3を、前記のように配置することによって、ガス拡散電極材料の移動時間を短くすることでき、能率的であるだけでなく、導電性基材であるアノード2に、ガス拡散電極材料を均一に付着させることができ、

- 25      しかもその組成が等しくなるようにすることができる。

電気泳動においては、アノード2は必ずしも固定させている必要はなく、第2

図に示すように連続的に移動させるようにすれば、ガス拡散電極材料が均一に付着した多孔質体を連続的に製造することができる。

特に、多孔質体の基体となるアノードに金網を使用し、それを連続的に移動させることにより、多孔質体を連続的に製造することが好ましい。

- 5      アノード 2 の材料は、貴金属、銀、銅、亜鉛、鉄、アルミニウム、ニッケル、ステンレスなどの金属及びそれらの合金、カーボンなどであればよい。カソード 3 も同様に、極間は 5 ～ 1 0 0 mm が好適であるが、あまり近いと短絡の心配があり、広いと高電圧電源が必要である。

- 10      アノード 2 の材料として、亜鉛、銅、鉄、アルミニウム、ニッケルなどの金属を用いると、電着物がこれらの金属を 0. 0 1 ～ 2 % 程度含むことになり、それらの微量金属はガス電極における触媒として機能する可能性がある。それらの存在が問題となる場合は、アノード 2 として、炭素、白金、金、パラジウムなどを用いるのがよい。

- 15      炭素板をアノード 2 の材料とする場合、電着面が酸化反応により消耗するため、表面を亜鉛などの金属によりメッキして使用するのが好ましい。

アノード 2 とする金属の形状は、網状がよいが、板状であってもよく、網状の場合には、網目の大きさが 0. 5 ～ 2 mm 位のものが好適である。同様に、カソード 3 の形状も網状でも、板状でもよく、網状のものは、発生した水素の気泡が除去されやすいので好ましい。また、ガス拡散電極を用いることもできる。

- 20      アノード 2 の表面に、電極の補強のために、繊維状物質を密着させて電着し、繊維状物質を多孔質体に含ませることもできる。

なお、アノード 2 の表面にフィルター（濾紙）を密着させて設置することによって、フィルター上部にガス拡散電極材料を析出させることができるとともに、アノード 2 と析出によって得られた多孔質体を容易に分離することができる。

- 25      また、アノード 2 とカソード 3 の間に隔膜を設け、アノード室とカソード室を分離設置すると、カソード 3 で水素の発生と共に生じた  $\text{OH}^-$  イオンにより、分

分散液がアルカリ性に移行し、電気伝導度が大きくなって電流が過大になり、電着は進行せず、電流が流れて液温の上昇をもたらし、電着に悪影響を与えるという問題の発生を防止できる。

すなわち、隔膜により、電着槽をアノード室とカソード室に分離すると、カソード室で発生した $\text{OH}^-$ イオンのアノード室への移動を防ぎ、分散液の電気伝導度の上昇が防止でき、分散液のpH変化を少なく、カソードの汚れを小さくすることができる。

隔膜としては、多孔質膜及びイオン交換膜などが使用でき、イオン交換膜としては、陽イオン交換膜、陽イオン交換膜とカルボン酸膜の複合膜などが使用できる。

#### <分散液の調製>

フッ素樹脂微粒子を主体とするガス拡散電極材料の分散液の調製は、例えば、ガス供給層を形成させる分散液の場合は、疎水性カーボンプラックを界面活性剤を含む水に攪拌分散させ、さらにジェットミルで分散操作を行い、1ミクロン以下の粒径にし、これにPTFEディスパージョンなどのフッ素樹脂微粒子分散液を添加、攪拌混合して調製される。

また、固体高分子電解質型の燃料電池用のガス拡散電極の調製に際しては、固体高分子電解質（フッ素系イオン交換樹脂：デュポン社製ナフィオン溶液など）のアルコール溶液を分散液に混合することもよく、それにより反応層と固体高分子電解質膜との密着性を向上させることができる。

フッ素樹脂微粒子としては、四フッ化エチレン樹脂、四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン共重合体、三フッ化塩化エチレン樹脂及びパーフロロアルコキシ樹脂などの微粒子が用いられる。

反応層を形成させるための分散液の場合は、疎水性カーボンプラックの他に、親水性カーボンプラック、触媒微粒子などを併用して同様に調製する。

その際、触媒と親水性カーボンプラックは、別個の微粒子としてでなく、親水

性カーボンブラック上に触媒が付着一体化したものでもよい。

フッ素樹脂微粒子は前記と同じものが用いられ、触媒としては、金、銀又は白金族金属、並びにこれらの合金からなど選ばれた金属又はそれらの酸化物の微粒子が用いられる。

5      <分散液の電気伝導度の調整>

分散液の調製に際しては、分散液の電気伝導度を、低目に、かつ一定にすることが好ましい。分散液の電気伝導度が一定しないと、得られるフッ素樹脂微粒子含有多孔質体の膜厚、すなわち、電着量が一定しないという問題が発生するおそれがある。

10      また、分散液の電気伝導度が  $150 \mu S/cm$  程度になると、 $1 dm^2$  当たりの電流値が  $1 A$  を越えてしまうので、大面積の電着を行うときに大きな電源が必要になるばかりでなく、ジュール熱による著しい液温上昇をきたし、陽極で酸化反応が激しく起こり、陽極の銀網が溶解して銀イオンが多量に分散液に混入し、分散液を凝集させるおそれがある。

15      分散液の電気伝導度が不均一となる原因は、原料であるフッ素樹脂微粒子の分散液中におけるイオン量、カーボンブラックに含まれる不純物に起因するイオン量、界面活性剤に含まれるイオン量などが一定していないためである。

例えば、市販品の P T F E ディスパーションについていえば、

デュポン製の P T F E ディスパーション 30 J の電気伝導度は、

20       $0.98 mS/cm$ 、

ダイキン工業（株）製の P T F E ディスパーション D-1 の電気伝導度は、

$0.39 mS/cm$

である。

分散剤として用いた界面活性剤トライトン（ユニオンカーバイド社製界面活性  
25      剤）も、4%水溶液とした際に、その電気伝導度は、ロットによって  $48 \mu S/cm \sim 28 \mu S/cm$  と大きく異なっている。

界面活性剤水溶液の電気伝導度を低下させるには、当該水溶液を陰、陽のイオン交換樹脂で処理すればよい。前記トライトン４％水溶液も、その処理により電気伝導度は  $2 \mu S cm$  と低下する。

この界面活性剤水溶液を用いて、疎水性カーボンプラックと PTFE ディスパー  
5 ジョン D-1 から分散液を調製した場合、その電気伝導度は  $50 \mu S cm$  と低くなる。この程度の電気伝導度で有れば好適に使用でき、さらに、これを脱イオン水で  $1/2$  に希釈すれば、 $27 \mu S cm$  と電着し易い電気伝導度となる。

脱イオン水、脱イオン界面活性剤水溶液を用いても、 $50 \mu S cm$  以下の電気  
伝導度の分散液を得ることができない電気伝導度の高い PTFE ディスパー  
10 ジョンを使用する場合は、PTFE ディスパージョン自体をイオン交換樹脂で処理する必要がある。PTFE ディスパージョンの濃度が高い場合は、PTFE の微粒子がイオン交換樹脂に付着するので、脱イオン水で希釈（５倍程度）してから処理するのが好ましく、それにより PTFE ディスパージョンの電気伝導度を  $30 \mu S cm$  以下に調整することが可能である。

15 分散液の電気伝導度と電流値の関係は、ほぼ比例関係となるが、電着量についてはあまり変化しない。電気伝導度を低下させれば、小容量の電源で大きなフッ素樹脂含有多孔質体を電着速度の低下なしに製造できる。

また、同一電気伝導度の分散液においては、 $2 \sim 100 V/cm$  の範囲で電圧  
と電着量の関係は比例するので、分散液中の電気伝導度を制御し、一定に保つ  
20 とをすれば、反応層及びガス供給層の電着量は電気化学的に制御でき、再現性ある電着膜が得られる。

分散液は長期保存のために pH を 9 付近にすることが望ましたので、アンモニア  
などで pH の調整が行われる。分散液の pH を上げることは、電気伝導度の上昇  
をもたらすものの、pH が 4 ～ 9 の間では電流値の上昇はあるが、電着量への影  
25 響は軽微で、電着量はその間ではあまり変化せず問題となることはない。

アノード 2 の表面に電着により形成させた多孔質体は、その中に含まれる水分

が多いとアノード 2 上から流出することがあるので、電着により形成させた多孔質体中の水分を低下させる含水率低下剤が、添加剤として分散液に加えられる。

含水率低下剤は、分散液中では解離度は小さく、電極面で解離しイオンを生成することにより、水の移行を助勢する能力を発揮するものと思われる。

5 具体的な含水率低下剤としては、

尿素、グリセリン、ホウ酸、サッカリン、臭化メチルトリフェニルホスホニウム、チオ尿素、ポリエチレングリコール # 300、ホルムアミド、ブチルジエタノールアミン、アニリン、ニトリロトリエタノール、ジメチルアミノエタノール、グリシン、酢酸銅、ニコチン酸、テトラメチルエチレンジアミン、チオジグリコール、塩化ラウリルトリメチルアンミニウム、トリエタノールアミン、ブチルトリエタノールアミン、グアニジン炭酸塩、塩化ラウリルピリジニウム、ピロガロール、カテコール、Brヘキサデシルトリメチルアンモニウム、アセトアミド、アリルアミン、パリビタールNa、ピリジン、トリエタノールアミンなどの化合物を挙げることができる。

15 これらの添加剤は、分散液の電気伝導率が 0.2 mS を超えない範囲、具体的には、0.1 ~ 2 mmol / l の範囲内で加えることにより、電着により形成させた多孔質体中の水分を 1 ~ 11 % 程度減少させることができるもので、含水率が高くなり、電着により形成させた多孔質体アノード 2 上から流出することを防止できる。

20 上記の添加剤のなかでも、含水率の低下が大きく、好ましいものは、トリエタノールアミン、塩化ラウリルピリジニウム、ピロガロール、ブチルトリエタノールアミンなどであり、これらは単独でも効果が大きく、複数併用することによりさらに顕著な効果を示すものである。

また、以下の添加剤は、含水率の低い場合には、効果が認められないが、特に  
25 温度 30 °C 以上の温度で電着して得られる、含水率が 60 % 以上という高含水率のものには適用できるものである。

前記の添加剤としては、例えば、

蟻酸ナトリウム、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジメチルホルムアミド、ポリエチレングリコール#600、メタノール、エタノール、ピロリジン、ヘキシレングリコール、バルビタール、ポリビニルピロリドン、ズルチン、グルコース、SDS、NMP、ビニルピロリドン、ドデカンチオール、グルタミン酸、エチレンジイミン、 $\beta$ アラニン、アルギニン、ニコチンアミド、ピリジノール、Dキシロース、ドーバミン塩酸塩などがある。

#### <フッ素樹脂含有多孔質体の調製>

アノード2とカソード4の間に、5～300Vの直流電圧を加え、10～200mA程度の電流を流し、20～60分程度の通電を行い、アノード2上に電気泳動でフッ素樹脂含有多孔質体（図示省略）を、好ましくはケーキ状として析出させる。析出率は90～99%以上である。

電源としては、直流定電圧、直流定電流、直流パルス電流などが用いられ、多孔質体中のフッ素樹脂濃度を均一にする、又は濃度に傾斜を持たせるなど目的に応じて使い分けることができる。

電気泳動は、常温で行うことが可能で好ましいことであるが、例えば、電気泳動を高電圧、低微粒子濃度、高電気伝導度の分散液で行うと、ジュール熱によって分散液の温度が上昇することがある。

液温が温度30℃を超えた分散液で電気泳動を行うと、得られるフッ素樹脂含有多孔質体中に存在する溶媒（水）が50%以上となって、フッ素樹脂含有多孔質体における微粒子同士の結合力が弱くなり、流動性が大きくなり、分散液から引き上げる際に、流出することがあるので、電気泳動は分散液の温度が30℃を超えない範囲で、好ましくは温度20℃を超えないように液温を制御しながら行うのがよい。

得られたフッ素樹脂含有多孔質体、特にケーキ状のフッ素樹脂含有多孔質体は乾燥した後、ソルベントナフサを加えロール掛けしてシート化することにより、



ガス拡散電極の反応層用又はガス供給層用シートとすることができる。

かくして得たガス供給層を用いてガス拡散電極を調製する際には、ガス拡散電極に長期安定性を付与するために、ガス供給層の表面に、フッ素樹脂の撥水層を全面に径 1 mm 程度の点状であるいは部分的に帯状に設けるのが好ましい。

5 得られたフッ素樹脂含有多孔質体の含水率が 50 % 程度ある場合、フッ素樹脂含有多孔質体に乾燥の際、収縮によりひび割れの発生のおそれがある。一旦生成したひび割れは、ホットプレス工程で外観上無くすることができても、ひび割れたところは、強度が他より少し落ちる。このような場合には、乾燥する時の収縮力以上に、電極の厚さ方向に加圧することでひび割れを防ぐことが望ましい。

10 また、常温では乾燥に 1 日以上かかるので、乾燥に際し、温度を上げて水蒸気圧を高めることで素早く乾燥させることが好ましいが、乾燥温度としては温度 200℃ 以下が好ましい。

その際、乾燥温度があまり高いと、界面活性剤を含む系では分解が生じるおそれがある。溶媒がアルコール等では、蒸気圧が高すぎて爆発的に蒸発するので電  
15 極が破壊されるおそれもあるので、それらの防止のために、フッ素樹脂微粒子含有多孔質体の表面を多孔膜で挟み、さらにそれを加圧下で気体が十分移動できる多孔体で挟んだ後、加圧、加熱下で溶媒を除去する方法が採用される。

#### <固体高分子電解質型燃料電池の調製>

この発明のガス拡散電極を具備する固体高分子電解質型の燃料電池の製法の一  
20 例について、以下に概略説明する。

1) ステンレス箔などを陽極とし、箔上に順次、

- ・ガス供給層（疎水性カーボンプラック微粒子の分散されたフッ素樹脂微粒子を含む分散液による電気泳動）

25 反応層（疎水性カーボンプラック、親水性カーボンプラック、触媒、金属微粒子又は金属酸化物微粒子などの分散されたフッ素樹脂の分散液又は溶液による電気泳動）及び、

・ 固体高分子電解質膜（溶液による電気泳動）

を電気泳動で電着形成する。

得られたガス供給層、反応層及び固体高分子電解質膜の積層されたステンレス箔2枚を、生乾きの時点で、積層体を中側にして加熱圧接し接合した後、外側の  
5 ステンレス箔を剥離して用いる。

2) 前記1)と同様にして、ステンレス箔上に、反応層と固体高分子電解質膜を電気泳動で電着形成して得られた反応層と固体高分子電解質膜の積層体と撥水化したカーボンペーパーなどをガス供給層として用いる。

3) 前記1)と同様にして、ステンレス箔上に、反応層とガス供給層を順次電気  
10 泳動で電着形成して得られた反応層とガス供給層の積層されたステンレス箔の2枚を、生乾きの時点で、固体高分子電解質膜を挟んで加熱圧接し、接合したのち、外側のステンレス箔を剥離する。

その際、反応層の電気泳動による調製において、電気泳動液に固体高分子電解質の溶液を併用するのが好ましく、それにより反応層と固体高分子電解質膜との  
15 密着性を向上することができる。

4) 電気泳動槽内で、陽極と陰極との間に固体高分子電解質膜を設け、電気泳動により移動する微粒子などを固体高分子電解質膜に付着させて、膜上に反応層、ガス供給層を形成させる。

5) 前記1)と同様にして、ステンレス箔上に反応層、固体高分子電解質膜、反応層を順次電気泳動で電着形成して得られた反応層／固体高分子電解質膜／反応層の積層体と撥水化したカーボンペーパーなどをガス供給層として用いる。  
20

6) 前記1)と同様にして、ステンレス箔上に、ガス供給層、反応層、固体高分子電解質膜、反応層、ガス供給層を順次電気泳動で電着形成してガス供給層／反応層／固体高分子電解質膜／反応層／ガス供給層の積層体とし使用する。

25 なお、上記製法は一例で、調製方法は前記方法に限定されるものではなく、前記したように、電気泳動により形成された反応層及び／又はガス供給層を乾燥し、

ソルベントナフサなどを加えロール掛けしてシート化し、反応層及び／又はガス供給層シートとしてから利用することもできる。

形成された反応層、ガス供給層を、生乾きの時点で加熱圧接する際、プレス板などに多孔体を用いることや、ガス供給層の表面に、フッ素樹脂の撥水層を全面  
5 に径 1 mm 程度の点状で、あるいは部分的に帯状に設けることも同様に可能であり好ましい方法である。

この発明において、ガス拡散電極のガス供給層及び／又は反応層となるフッ素樹脂含有多孔質体を調製するための基本的な要件であり、上記したように、フッ素樹脂の微粒子を含有する分散液、例えば、P T F E ディスパージョンなどは、  
10 水を分散媒体とするものである。

水中に分散されたフッ素樹脂微粒子、さらには、フッ素樹脂微粒子を含有した分散液に分散する疎水性カーボンプラックや親水性カーボンプラックも、通常、負イオンを帯びているため、電気泳動によって、これら微粒子をアノードに付着させることが可能となる。

15 一方、フッ素樹脂微粒子を含有する分散液を、カチオン性界面活性剤を用いて調製した場合は、フッ素樹脂微粒子、疎水性カーボンプラック、親水性カーボンプラックに陽イオンを付加させることも可能で、その場合においては、それら微粒子をカソードに付着させることも可能である。

したがって、フッ素樹脂微粒子を含有する分散液、又は、該フッ素樹脂微粒子  
20 以外に疎水性カーボンプラック、親水性カーボンプラック、触媒、金属微粒子又は金属酸化物微粒子などの添加物を分散させた分散液中に、導電性基材を浸して一方の電極とし、前記分散液中に浸した他方の電極との間に電流を流し、電気泳動によって、前記導電性基材（アノード又はカソード）の表面にフッ素樹脂含有多孔質体、あるいは、前記各種添加物を含有したフッ素樹脂含有多孔質体を形成  
25 させることが可能で、それらをガス拡散電極のガス供給層及び／又は反応層の基材とすることを可能とする。

この発明によれば、従来のガス拡散電極の製法における前記分散物をアルコールで凝集させ、濾過、乾燥される工程が不要となる。装置は、電極板間に電圧を印加する定電圧電源だけですみ、装置構成が非常に簡単なものとなる。両電極間には電流がほとんど流れないので、電力をほとんど消費せず経済的に、ガス拡散

5 電極のガス供給層及び／又は反応層の基材とすることができるフッ素樹脂含有多孔質体を形成させることができる。

また、電極構成を平行平板電極系にすれば、両電極間には平等電界が形成されるので、形成されたガス供給層、反応層に厚さむらがない。また、電気之力、いわゆるクーロン力で、ガス拡散電極材料の微粒子が電極表面へ付着するので、付

10 着力も大きく、効率よくガス供給層及び／又は反応層となり得るフッ素樹脂含有多孔質体を形成することができる。

さらに、上記ガス供給層及び／又は反応層を固体高分子電解質膜の両面に有する固体高分子電解質型の燃料電池における固体高分子電解質膜も、電気泳動により形成することが可能である。

15 固体高分子電解質（フッ素系イオン交換樹脂：デュポン社製ナフィオン溶液など）を、高温下にアルコールに溶解させてなる電気泳動液に、電場をかけると陽極側に電気泳動して電着し、固体高分子電解質を形成することができる。

エタノール中ではゼータ電位は示さず、電気泳動を起こさないカーボンプラックなども、固体高分子電解質やフッ素樹脂微粒子とともに分散されていると共斥

20 し、電気泳動により、該微粒子をアノードに付着させることが可能である。

したがって、溶液及び／又は分散液中に、疎水性カーボンプラック、親水性カーボンプラック、触媒、金属微粒子又は金属酸化物微粒子などを分散させた電気泳動液中に、導電性物質体を浸して一方の電極とし、前記電気泳動液中に浸した他方の電極との間に電流を流し、電気泳動によって前記導電性物質体表面に、固

25 体高分子電解質膜、さらにその表面にフッ素樹脂含有多孔質体を形成させることが可能であり、それらをガス拡散電極のガス供給層、又は反応層の基材とする固

体高分子電解質型燃料電池の製造を可能とするのである。

以下、この発明の実施例を、詳細に説明する。

なお、全実施例を通じて％は、質量％を意味する。

#### 実施例 1

- 5      第 1 図に示すように、ガラス容器 1 内の分散液 4 の底に、ガス拡散電極の基体となる銀網をアノード 2 として設け、そこから上方に 1 c m の距離を隔てて、N i 網のカソード 3 を前記アノード 2 と平行に設ける。

ガス供給層を形成させるための分散液 4 は、1 0 0 g の疎水性カーボンプラックに、4 % トライトン（ユニオンカーバイド社製の界面活性剤）含有蒸留水 8 0  
10    0 m l を加え、ジェットミルで 1 ミクロン以下に分散させ、7 5 m l の P T F E ディスパージョンを加え、攪拌混合したものである。

この状態で、アノード 2 とカソード 3 との間に直流安定化電源（図示せず）より、5 0 V の直流電圧を 6 0 秒間印加して平等電界を形成すると、表面に負イオンが付着した疎水性カーボンプラックと、P T F E ディスパージョンの微粒子 6  
15    は、クーロン力により対向電極である N i 網のカソード 3 側から銀網のアノード 2 側へ電気泳動により移動し、最終的にその表面へ付着し、ガス供給層となるフッ素樹脂含有多孔質体を形成した。

なお、図中 7 は、負イオンの微粒子 6 と対をなす正イオンである。ガス供給層の厚さは 0 . 9 m m 程度であった。

- 20      この実施例によれば、装置の構成が簡単であるので設備費を小さくでき、両電極間にはほとんど電流が流れないので、消費電力も小さくて済み、両電極間には平等電界が形成されるので、短時間で厚さむらのないガス供給層を形成することができるなどの効果がある。

#### 実施例 2

- 25      実施例 1 の操作に続いて、前記ガラス容器 1 内のガス供給層を形成するための分散液 4 を、反応層を形成させるための分散液に換え、両電極間に直流定電圧電

源（図示せず）より 50 V の直流電圧を 15 秒間印加すると、実施例 1 で得たガス供給層となるフッ素樹脂含有多孔質体が付着したアノード 2 の表面へ、さらに反応層となるフッ素樹脂含有多孔質体が付着した。

5      なお、反応層を形成させるための分散液の組成は、50 g の疎水性カーボンブラックと、50 g の親水性カーボンブラックに、トライトン（ユニオンカーバイド社製の界面活性剤）4%含有蒸留水 1600 ml を加え、ジェットミルで 1 ミクロン以下に分散させ、さらに銀コロイド 20 g、PTFE ディスパーション 60 ml を添加混合したもので、付着した反応層の厚さは 0.1 mm 程度であり、短時間の通電で反応層を得ることができた。

### 10      実施例 3

第 2 図において、分散液 4 は、溶媒である蒸留水に、疎水性カーボンブラックと PTFE ディスパーションを、トライトン（ユニオンカーバイド社製の界面活性剤）を用いて分散したものである。

15      この分散液 4 中に、帯状の銀網からなるアノード 2 を一方側から他方側に移動自在に設けるとともに、アノード 2 の上方にニッケル製の対向電極であるカソード 3 を配置した。

20      カソード 3 に相対する位置にアノード 2 が位置すると、ガス供給層材料である疎水性カーボンブラックと PTFE の微粒子 6 が、対向電極のカソード 3 側からアノード 2 側へ移動し、最終的に銀網の表面にフッ素樹脂含有多孔質体として付着した。

表面にフッ素樹脂含有多孔質体が形成されたアノード 2 は、分散液 4 中から引き出され、ローラ 9 を経由してヒーター（図示せず）内に入り、乾燥される。

25      乾燥されたガス供給層となるフッ素樹脂含有多孔質体が付着した銀網は、カッター（図示せず）により任意の大きさに切断することによって、ガス供給層用シートが得られる。

同様に、反応層原料微粒子が分散している分散液 5（第 2 図では、4 の後に（5）

として表示)を、分散液4と換えれば、反応層付き銀網が製造できる。

また、銀網を分散液4と分散液5中を連続して通過させることにより、ガス供給層と反応層が付着した銀網を製造することができる。このガス拡散電極材料付着銀網を、アルコール抽出器を使用して界面活性剤を除去し、乾燥してホットプレスすればガス拡散電極が得られる。

この実施例によれば、金属網及び炭素のフェルト等の集電体表面に、ガス供給層と反応層を連続的に付着させることができるので、量産性に優れているという利点がある。

#### 実施例4

- 10 疎水性カーボンブラック (No. 6、平均粒径500オングストローム、試作品;電気化学工業株式会社製)100gを、界面活性剤トライトン(ユニオンカーバイド社製)を4%含む水1000mlに分散させ、ジェットミルで2回分散操作を行い、1ミクロン以下の粒径にしたのち、これにPTFEディスパージョン(D-1;ダイキン工業株式会社製)をPTFEとして66gを添加し、攪拌混合して、分散液を調製した。

内径が6.2cmの円筒状のガラス容器の底に、直径約6.2cmの銀網を敷いてアノードとし、ガラス容器内に深さ6cmまで前記分散液を満たし、銀網と平行にニッケル網を、銀網の上部約6cmの位置に前記分散液内に浸漬するように設置しカソードとした。

- 20 アノードとカソードの間に150Vの直流電圧を印加したところ、40mA程度の電流が流れ、30分後に電気泳動による電着を終了させたところ、アノード上にケーキ状のフッ素樹脂含有多孔質体が析出した。析出率は97%であった。

- このケーキ状のフッ素樹脂含有多孔質体を乾燥させ、断面を観察したところ、その厚みは非常に均一であった。さらに、溶剤ナフサを加え、ロール掛けしてシート化し、ガス供給層用シートを製造した。

#### 実施例5

疎水性カーボンブラック（No. 6、平均粒径500オングストローム、試作品；電気化学工業株式会社製）30gと、親水性カーボンブラック（AB-12、平均粒径400オングストローム、試作品；電気化学工業株式会社製）70gを界面活性剤トライトン（ユニオンカーバイド社製）を4%含む水1000mlに  
5 分散させ、ジェットミルで2回分散操作を行い1ミクロン以下の粒径にした。

これにPTFEディスパージョン（D-1：ダイキン工業株式会社製）をPTFEとして66gを添加し、攪拌混合した。さらに、触媒として銀コロイドを30g添加、攪拌混合して、反応層用分散液を調製した。

内径6.2cmの円筒状のガラス容器の底に直径約6.2cmの銀網を敷いて  
10 アノードとし、このガラス容器内に深さ6cmまで前記分散液を満たし、銀網と平行にニッケル網を、銀網の上部約6cmの位置で前記分散液に浸漬するように設置しカソードとした。

このアノードとカソードの間に150Vの直流電圧を印加したところ、50mA程度の電流が流れ、30分後に電着を終了させると、アノード上にケーキ状の  
15 フッ素樹脂含有多孔質体が析出していた。

このケーキ状のフッ素樹脂含有多孔質体を乾燥させて反応層用シートを得た。析出率は98%であった。この反応層用シート断面を観察したところ、その厚みは非常に均一であった。

この反応層用シートに溶剤ナフサを加え、ロール掛けして厚さ0.5m  
20 mの反応層用シートとした。

別に、前記ガス供給層用シートに溶剤ナフサを加え、ロール掛けして厚さ2mmのガス供給層用シートとし、これに前記反応層用シートを重ね合わせ、全体を0.6mmとした。

このシートを、エチルアルコールを用いた抽出器で界面活性剤を除去し、温度  
25 100℃で乾燥後、50メッシュ、0.19mm厚の銀網（集電体用）をガス供給層側に敷き、温度380℃、50kg/cm<sup>2</sup>の圧力で60秒間ホットプレス



して、ガス拡散電極を製造した。

得られた電極の酸素還元性能を測定したところ、 $30\text{ A/dm}^2$ で $0.83\text{ V}$  (vs. RHE) の高い性能が得られた。

#### 実施例 6

5      まず、ガス供給層を以下のように電着させた。

アノードとしてガス拡散電極を形成する銀網を設け、その上方 $1\text{ cm}$ の距離においてNi網のカソードを銀網と平行に設ける。

ガス供給層用分散液は、 $100\text{ g}$ の疎水性カーボンプラックに $4\%$ トライトン含有蒸留水 $800\text{ ml}$ を加えジェットミルで $1\text{ ミクロン}$ 以下に分散させ、PTFE  
10      ディスパージョンを $40\%$ 添加、混合したものである。

$60\text{ V}$ の直流電圧を $100$ 秒間印加すると、電気泳動でアノードである銀網の表面へ、ガス供給層となるフッ素樹脂含有多孔質体が電着した。フッ素樹脂含有多孔質体の厚さは $1.2\text{ mm}$ 程度である。

ついで、反応層用分散液を、疎水性カーボンプラック、親水性カーボンプラック、白金微粒子及びPTFE  
15      ディスパージョンからなる分散液に入れ替えた。

$60\text{ V}$ の直流電圧を $15$ 秒間印加し、反応層となるフッ素樹脂含有多孔質体を電着させて、銀網にそれぞれガス供給層、反応層となる複層が形成されたフッ素樹脂含有多孔質体を得た。反応層の厚さは $0.15\text{ mm}$ であった。

このフッ素樹脂含有多孔質体を、以下の順に積層した。

20      粗な多孔体 ( $10\text{ ppi}$  ; 厚さ $6\text{ mm}$ のクロム処理した発泡ニッケル)

緻密な多孔膜 (厚さ $2\text{ mm}$  ; 孔径 $20\text{ ミクロン}$ の焼結金属)

濾紙 (No. 5C)

フッ素樹脂含有多孔質体

濾紙

25      緻密な多孔膜

粗な多孔体

の順に重ね、温度150℃に昇温させたホットプレスに挟み込み、プレス圧を20～50 kg/cm<sup>2</sup>程度で20分乾燥させたところ、ひび割れのない均一なフッ素樹脂含有多孔質体を得られた。

- 5 クロム処理した発泡ニッケルは加圧に強く、空孔率は90%以上あり、気体の透過は横方向には自由である。このフッ素樹脂含有多孔質体は、界面活性剤除去工程、乾燥、ホットプレス工程を経てガス拡散電極となる。

#### 実施例 6

- 10 温度調節が可能な30mlの容器に、100gの疎水性カーボンブラックに、4%トライトン（ユニオンカーバイド社製の界面活性剤）含有蒸留水800mlを加え、ジェットミルで1ミクロン以下に分散させ、75mlのPTFEディスパージョンを加え、攪拌混合した分散液（pH=6.6、伝導率=0.075mS）22mlを入れ、重さ既知の1mm径の銀線をアノードとし、1cmの距離を隔てて1mm径の白金線をカソードとして平行に設けた。両極は分散液中に22mm浸された。

- 15 分散液が所定の温度に制御されたら、アノードとカソードの間に、直流安定化電源より30Vの定電圧で直流電流を30秒間印加すると、電気泳動でアノードである銀線の表面へ、フッ素樹脂含有多孔質体が電着した。

- 20 フッ素樹脂含有多孔質体が付着した銀線を取り出し、溶媒（水）を含む重さを測定し、また24時間室温で乾燥したのちの重さを測定し、電着量及び溶媒（水）量を求めた。

電気泳動の際に測定された温度、電流値、電圧と電着量及び溶媒（水）量の関係を図に示した。

- 25 第3図は電着量の温度依存性を示す図で、温度30℃までは温度の上昇とともに電着量が増加するが、温度30℃より高くなると、結合力が弱くなり、引き上げ時に流出するためと思われるが減少していることが判る。

第4図は、電着効率（1クーロン当りの電着量）の温度依存性を示す図で、温

度 30℃まではほぼ同じ値 0.45 g/C であるが、温度 30℃より液温が高くなると急速に低下することが判る。

第 5 図は、含溶媒率の温度依存性を示す図で、温度 30℃を超えると含溶媒率が 50%を超えるようになり、電着物の流動性が増し、結合力や付着力が低下し

5 ていることが予測される。

#### 実施例 7

カーボンブラック No. 6 を 100 g に 4% トライトン含有イオン交換水 1000 ml を加え、ジェットミルで平均粒径 0.5 ミクロンとした。これにカーボンブラック : PTFE = 60 : 40 となるように、PTFE ディスパージョンを  
10 加えて攪拌混合した。この分散液の pH は 6.83、伝導率は 0.079 mS であった。

直径 40 mm、深さ 30 mm の円筒型電着槽の下部に金属板を挟み込み、極間 15 mm となるように上部にニッケル網を設置した。

作製した分散液はニッケル網の上部 1 mm まで満たし、金属板をアノード、ニ  
15 ッケル網をカソードとし、電圧 30 V で 3 分間電着した。

電着後の金属板の重さを量り、前もって量っておいた金属板自体の重さを差し引き、含水した電着物の重量とした。同様に乾燥後の重さも求め、含水率を計算した。表 1 に各種の金属を用いた場合の結果を示す。

電着電圧は同一でも金属の種類によって、電着量、電気量も異なり、この分散  
20 液系で効率よく電着するためには銅、亜鉛等の金属がてきすること、特に亜鉛板を用いると含水率の低い電着体を得られた。

表 1

	電着後 (mg)	乾燥後 (mg)	電気量 (mC)	含水率
Z n 板	3012	1877	2737	0.377
C u 板	2584	1560	2274	0.396
F e 板	2294	1374	2670	0.401
Carbon 板	2054	1184	3407	0.423
A l 板	2116	1172	1920	0.446
真鍮板	1811	1099	3077	0.393
N i 板	1813	1069	2784	0.410
コパ-ル板	1745	1000	2696	0.427
A g 板	1558	934	2165	0.401
P t 板	1562	897	2888	0.426
M o 板	1499	882	3663	0.412
S n 板	1527	849	2935	0.444
45 $\mu$ -マロイ板	1452	833	3146	0.426
Z r 板	1332	771	2972	0.421
T i 板	1146	640	2340	0.442
W板	489	237	1564	0.515

実施例 8

## &lt;固体高分子電解質型の燃料電池の調製&gt;

- 5      6 c m角、深さ 2 c mのアクリル製の容器の底に絶縁リード線付き 6 c m角ステンレス箔を敷き、その上部 1 c mの位置に平行に対極である厚さ 2 m m、孔径 5 0 p p iの発泡ニッケル陰極を設置した。

固体高分子電解質の溶液（アルドリッチ社製、ナフィオン 5 w t %溶液）を、容器に配置した発泡ニッケル陰極が浸るまで満たした。5 0 Vの電圧を 3 0 秒間  
 10      加えるとステンレス箔上に 6 0 ミクロンの固体高分子電解質（ナフィオン）膜が形成された。

6 c m角、深さ 2 c mのアクリル製の容器の底に絶縁リード線付き 6 c m角ス

ステンレス箔を敷き、その上部 1 cm の位置に平行に対極である厚さ 2 mm、孔径 50  $\mu$ m の発泡ニッケル陰極を設置した。

この容器に、30 wt % 白金担持親水性カーボンプラック [AB-12; 電気化学工業 (株) 製] 2.5 g、低分子 PTFE [ルブロン; ダイキン工業 (株) 製] 1 g をエタノール 100 ml に加えて超音波分散させた分散液と、固体高分子電解質の溶液 (アルドリッチ社製、ナフィオン 5 wt % 溶液) 25 ml を混合した反応層形成用分散液を満たした。

30 V の電圧を 15 秒間加え、反応層をステンレス箔上に形成させた後、該電気泳動液を素早く取り除き、容器に固体高分子電解質からなる溶液 (アルドリッチ社製、ナフィオン 5 wt % 溶液) を発泡ニッケル陰極が浸かるまで満たした。

30 V の電圧を 30 秒間加えると、ステンレス箔上に 40  $\mu$ m の固体高分子電解質 (ナフィオン) 膜が形成された。

この反応層と固体高分子電解質 (ナフィオン) 膜が電着したステンレス箔を 2 枚形成し、生乾きの時点で 100 kg/cm<sup>2</sup>、温度 135℃、1 分間の条件で 2 枚を加熱圧接したのち、ステンレス箔を剥離して反応層/電解質膜接合体を作製した。

ガス拡散層として 5 cm 角に裁断した撥水化したカーボンペーパーを両側に配置し、ガス供給路が形成された金属製のエンドプレートで挟持し、この発明に係る固体高分子電解質型燃料電池を作製した。

## 20 比較例 1

### <固体高分子電解質型の燃料電池の調製>

固体高分子電解質 (デュポン社製ナフィオン 115) 膜に、反応層形成用の分散液を塗布乾燥して、反応層/電解質膜接合体を作製した。

この反応層の白金触媒の含有量は 0.3 mg/cm<sup>2</sup> であった。

25 同様に、ガス拡散層として 5 cm 角に裁断した撥水性を有するカーボンペーパーを両側に配置し、100 kg/cm<sup>2</sup>、温度 135℃、2 分間の条件で加熱圧

接することにより得られた接合体を、ガス供給路が形成された金属製のエンドプレートで挟持して固体高分子電解質型燃料電池を作製した。

#### ＜固体高分子電解質型燃料電池の評価＞

作製された上記固体高分子電解質型燃料電池を、それぞれつぎの条件で作動させて、それぞれの電流—電圧特性を測定した。

純水素と純酸素を、それぞれ温度 83℃ に設定した加湿器（ガラスバブラー）で加湿した後、それぞれ大気圧で電池に供給した。

その結果、この発明の燃料電池では、 $0.3 \text{ A/cm}^2$  の電流密度で  $0.73 \text{ V}$  の出力が得られた。

10 一方、比較例の燃料電池では、 $0.3 \text{ A/cm}^2$  の電流密度で  $0.67 \text{ V}$  の出力が得られたのみであった。

#### 実施例 9

##### ＜固体高分子電解質型燃料電池の調製＞

第 6 図に示される  $10 \text{ cm}$  角、 $1.5 \text{ cm}$  厚の亚克力板 2、3 に  $6 \text{ cm}$  角、  
15 深さ  $5 \text{ mm}$  のくぼみを掘り、くぼみの底に絶縁リード線付き  $6 \text{ cm}$  角の白金網 14、15 を設けた。

エタノールで膨潤させた固体高分子電解質膜（デュポン社製ナフィオン 115）16 を挟み込み、四隅をねじで固定し、電着液 7 が漏れないようにして亚克力セル 10 とした。

20 固体高分子電解質溶液（アルドリッチ社製、ナフィオン 5 wt % 溶液） $80 \text{ ml}$ 、エタノール  $200 \text{ ml}$ 、30 wt % 白金担持親水性カーボンブラック [AB-12；電気化学工業（株）製]  $3.6 \text{ g}$ 、低分子 PTFE [ルブロン；ダイキン工業（株）製]  $2.7 \text{ g}$  を加えて、超音波分散させて電着液を調製した。

この電着液を亚克力セル 10 に満たし、 $20 \text{ V}$  の電圧を 30 秒間加え、反応層を固体高分子電解質膜の片側（陰極室側）に形成させた。

形成した反応層が生乾きの状態にあるうちに、 $100 \text{ kg/cm}^2$ 、温度 13

5℃、1分間の条件で加熱圧接することにより、固体高分子電解質膜と反応層が強固に結合した。反応層の膜厚はほぼ0.1mmであった。

反応層が強固に結合した固体高分子電解質膜を、反応層付着側を陽極室側として、上記と同様にアクリルセル10を作成し電着することにより、両面に反応層が形成された固体高分子電解質膜を得た。

再度、生乾きの状態で、 $100\text{ kg/cm}^2$ 、温度 $135^\circ\text{C}$ 、1分間の条件で加熱圧接し、固体高分子電解質膜と反応層を強固に結合させた。

得られた、両面に反応層が形成された固体高分子電解質膜を撥水化したカーボンペーパーを介して、ガス供給路が形成された金属製のエンドプレートで挟持することにより、この発明に係わる固体高分子電解質型燃料電池を作製した。

このときの白金担持量は、 $0.4\sim 0.6\text{ mg/cm}^2$ であった。

作製された上記固体高分子電解質型燃料電池を、前記と同様にして温度 $80^\circ\text{C}$ で作動させたところ、電流密度 $0.3\text{ A/cm}^2$ において電池電圧は $0.72\text{ V}$ であった。

15

#### 産業上の利用分野

この発明のガス拡散電極は、例えば、導電性基材の表面に形成されたフッ素樹脂微粒子を主とするガス拡散電極材料が、均一に分散しているフッ素樹脂含有多孔質体を、特にソルベントナフサを加えることによって、得られたシートをガス供給層又は反応層とするもので、性能及び寿命が向上したガス拡散電極を容易に、かつ短時間に調製することを可能にするのである。

特に、この発明においては、ガス拡散電極を製造するための装置構成を簡単にできるので、設備費を小さくでき、電極間にはほとんど電流が流れないので運転費が少なくて済み、電極間には平等電界が形成されるので、厚さむらのないガス供給層及び／又は反応層を形成することができる。

25

また、電気泳動で導電性基材の表面にガス拡散電極材料を早く付着させること

ができるので、短時間にガス供給層及び／又は反応層を形成することができ、連続的に集電体の金属網表面に微粒子を付着させてガス供給層及び／又は反応層を形成することができるので、量産性に優れているなどの効果を奏することができる。

- 5       また、この発明の製造方法によれば、得られたガス供給層用シート又は反応層用シートは、ひび割れの無い乾燥したもので、その後の工程でシートが剥離することがなく、ホットプレス後に強度の不均一が無い、寿命の長いガス拡散電極が得られる。

- 10       さらに、該拡散電極を具備する固体高分子電解質型燃料電池は、電気泳動を用いるので薄い電極が容易に製造でき、高分子電解質分子が触媒担持カーボンブラックの周りに分散した反応層が容易に製造できるので、反応層と固体高分子電解質層は、プロトンパスの連続性が取れるので性能が良い電池が得られる。

- 15       また、電気泳動によるため、両電極間にはほとんど電流が流れないので、消費電力も少なく、両電極間には平等電界が形成されるので、短時間で、厚さむらのない固体高分子電解質膜、反応層又はガス供給層を形成することができ、電気  
20       の力、いわゆるクーロン力で、ガス拡散電極材料の微粒子が電極表面へ付着するので、付着力も大きく、効率よくガス供給層及び／又は反応層を形成することができるなどの効果がある。

- 20       したがって、この発明は、燃料電池や食塩電解の電極として、さらには燃料電池として、幅広く、各種産業分野で利用され得るものである。



## 請 求 の 範 囲

1. 電気泳動によって、分散液中に含まれるフッ素樹脂微粒子を主体とするガス拡散電極材料を、導電性基材の表面に析出させて形成したガス供給層又は／及び反応層を構成素材とすることを特徴とするガス拡散電極。

2. 電気泳動によって、主体とするフッ素樹脂微粒子以外に、疎水性カーボンプラック、親水性カーボンプラック及び触媒から選ばれた1種もしくは2種以上の微粒子を分散液中に含むガス拡散電極材料を、導電性基材の表面に析出させて形成したガス供給層又は／及び反応層を構成素材とすることを特徴とするガス拡散電極。

3. 電気泳動によって、分散液中に含まれるフッ素樹脂微粒子を主体とするガス拡散電極材料を、導電性基材の表面に析出させてフッ素樹脂含有多孔質体を形成し、得たフッ素樹脂含有多孔質体を、ガス拡散電極のガス供給層又は／及び反応層とすることを特徴とするガス拡散電極の製造方法。

4. 電気泳動によって、主体とするフッ素樹脂微粒子以外に、疎水性カーボンプラック、親水性カーボンプラック及び触媒から選ばれた1種もしくは2種以上の微粒子を分散液中に含むガス拡散電極材料を、導電性基材の表面に析出させてフッ素樹脂含有多孔質体を形成し、得たフッ素樹脂含有多孔質体を、ガス拡散電極のガス供給層又は／及び反応層とすることを特徴とするガス拡散電極の製造方法。

5. 前記電気泳動は、調整された電気伝導度の下に行うことを特徴とする請求項 3 又は請求項 4 に記載のガス拡散電極の製造方法。

6. 前記電気伝導度の調整は、イオン交換樹脂により行うことを特徴とする請求項 5 に記載のガス拡散電極の製造方法。

7. 前記電気泳動は、前記分散液の液温を温度 30℃以下に抑えて行うことを特徴とする請求項 3 又は請求項 4 に記載のガス拡散電極の製造方法。

8. 前記電気泳動は、フッ素樹脂微粒子を主体とし、疎水性カーボンブラック、親水性カーボンブラック及び触媒微粒子から選ばれた 1 種もしくは 2 種以上の微粒子をも含有するガス拡散電極材料の分散液に、導電性基材をアノードとし、対向電極のカソードとの間に直流電圧を印加して行うことを特徴とする請求項 3 又は請求項 4 に記載のガス拡散電極の製造方法。

9. 前記電気泳動は、アノードとカソードとの間にフィルターを設置したことを特徴とする請求項 8 に記載のガス拡散電極の製造方法。

10. 前記電気泳動は、アノードとカソードとの間に隔膜を設け、アノード室とカソード室を設置したことを特徴とする請求項 8 に記載のガス拡散電極の製造方法。

1 1. 請求項 3 ～ 1 0 のいずれかに記載の製造方法で得たフッ素樹脂含有多孔質体を乾燥後、ソルベントナフサを含浸させ、ロール掛けすることにより電極用シートを得ることを特徴とするガス拡散電極の製造方法。

1 2. 請求項 3 ～ 1 0 のいずれかに記載の製造方法で得たフッ素樹脂含有多孔質体の両面を多孔膜で挟み、それを加圧下で気体が十分移動できる多孔体で挟んだ後、加圧、加熱下で溶媒を除去して電極用シートを得ることを特徴とするガス拡散電極の製造方法。

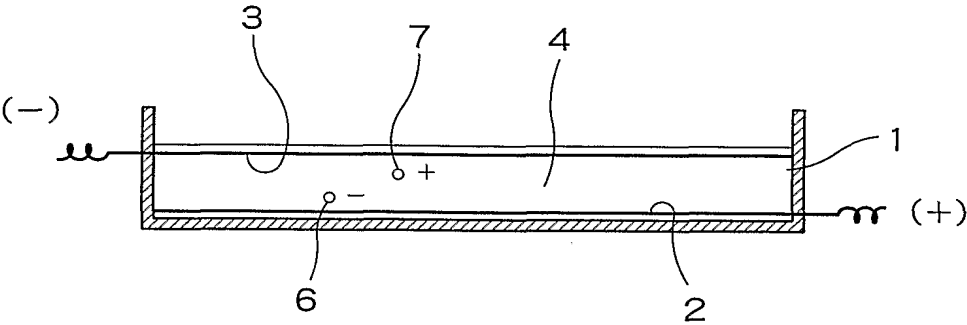
1 3. 請求項 1 ～ 2 のいずれかに記載のガス拡散電極を構成素材とすることを特徴とする燃料電池。

1 4. 固体高分子電解質型燃料電池であることを特徴とする請求項 1 3 に記載の燃料電池。

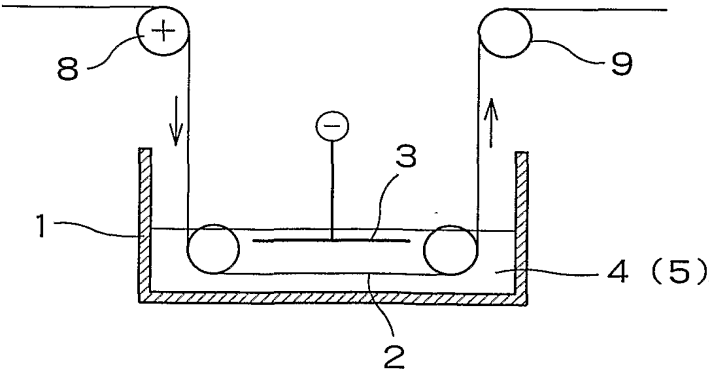
1 5. 前記固体高分子電解質が、固体高分子電解質溶液中の陽極上又は陽極近傍に設置した多孔体上に、電気泳動により、固体高分子電解質が電着して形成された膜状のものであることを特徴とする請求項 1 4 に記載の固体高分子電解質型燃料電池。

1 6. 前記固体高分子電解質溶液が、液中に微粒子を分散させており、得られる固体高分子電解質膜が微粒子を含んだものであることを特徴とする請求項 1 5 に記載の固体高分子電解質型燃料電池。

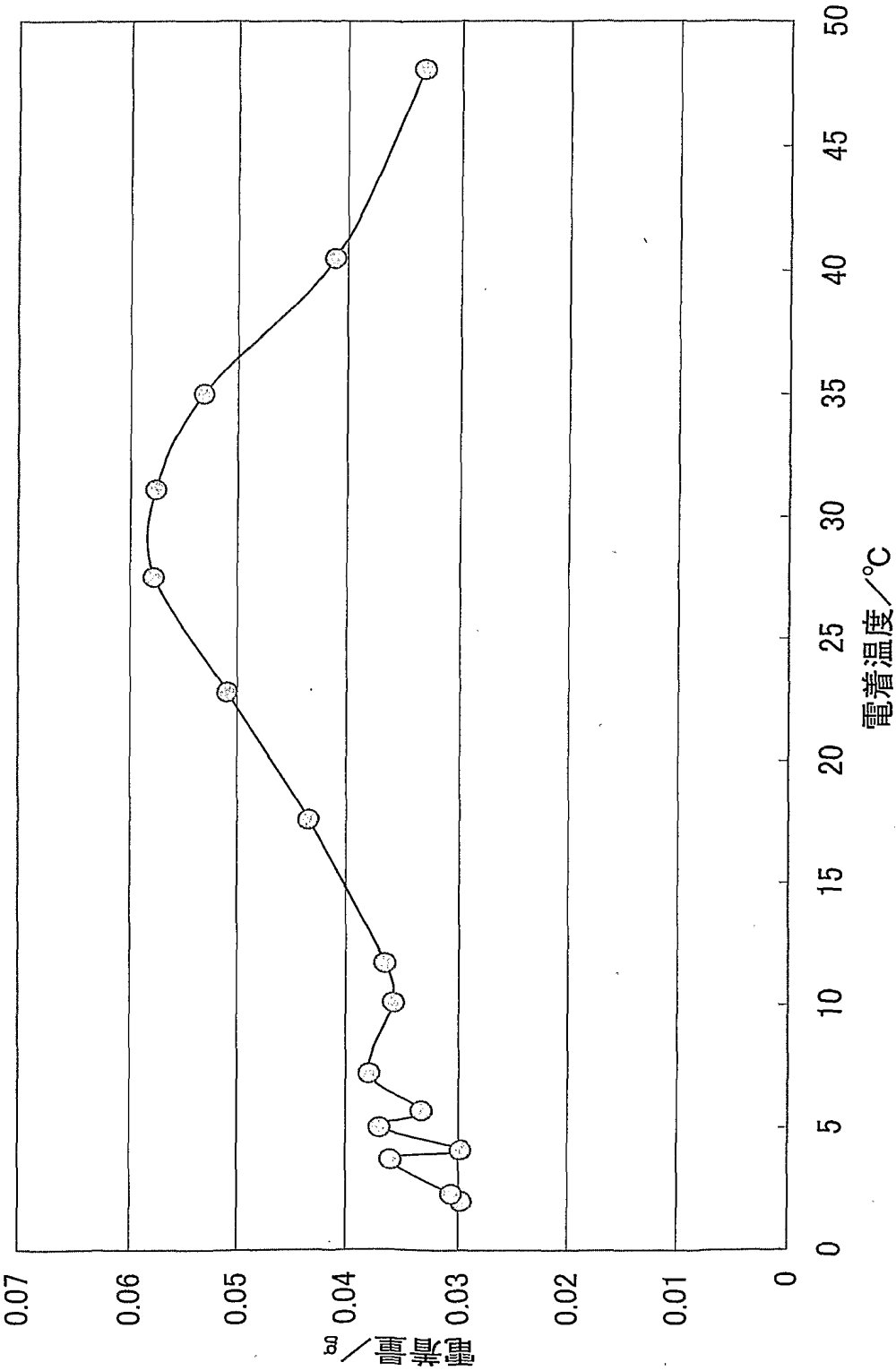
第 1 図



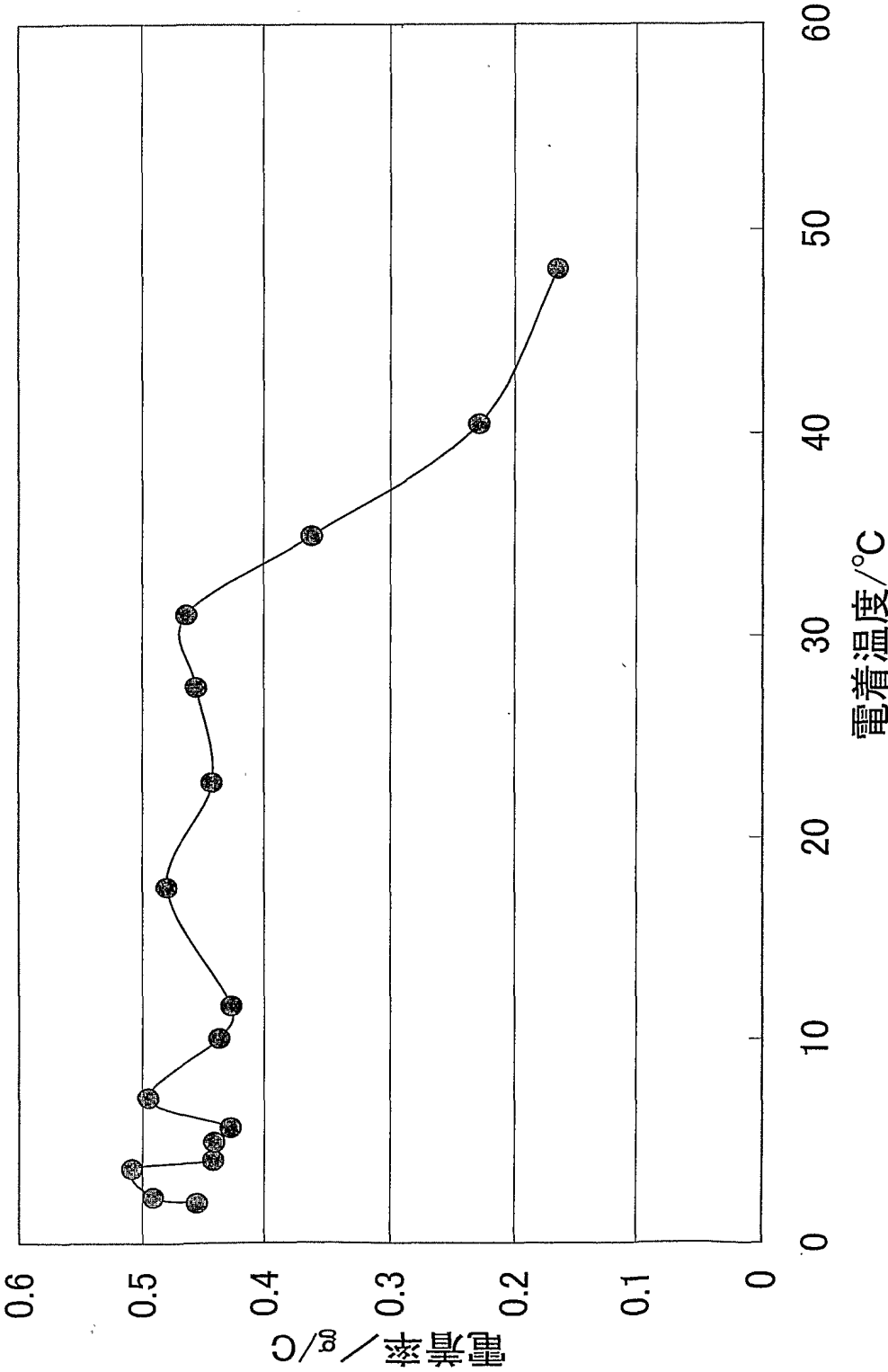
第 2 図



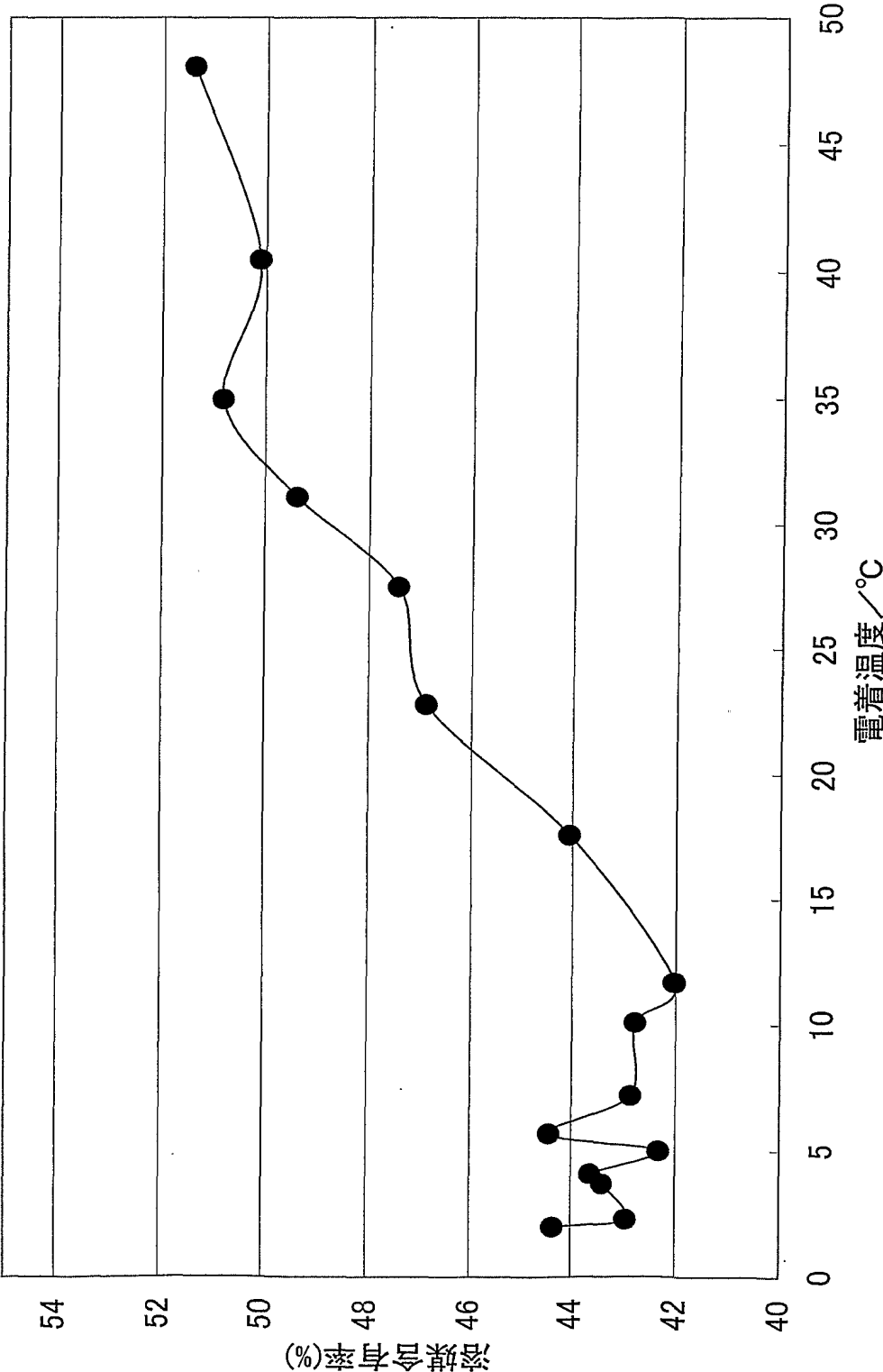
第 3 図



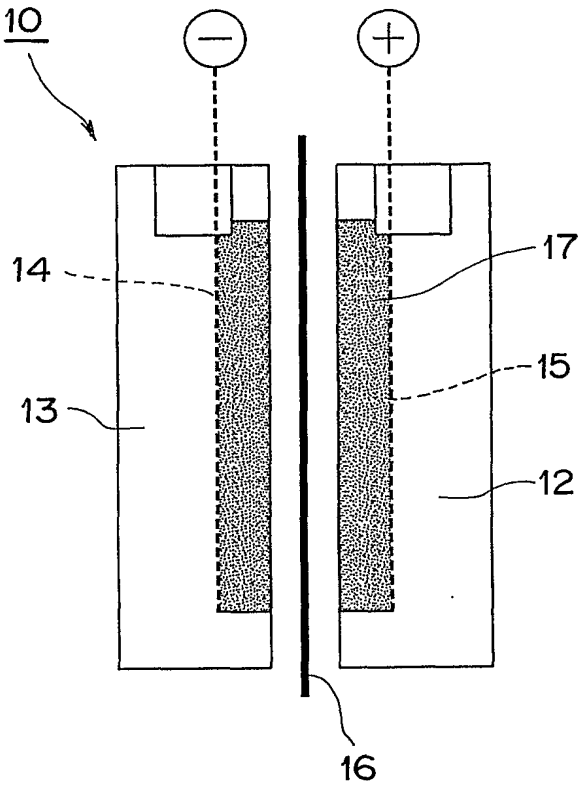
第 4 図



第 5 図



第 6 図





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/04693

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C25D 15/00, H01M 4/88, 8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C25D 15/00, H01M 4/88, 8/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
 Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 62-165869 A (Hitachi, Ltd.), 22 July, 1987 (22.07.87) (Family: none)	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
 02 August, 2001 (02.08.01)

Date of mailing of the international search report  
 14 August, 2001 (14.08.01)

Name and mailing address of the ISA/  
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C25D 15/00, H01M 4/88, 8/10

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C25D 15/00, H01M 4/88, 8/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926—1996年

日本国公開実用新案公報 1971—2001年

日本国登録実用新案公報 1994—2001年

日本国実用新案登録公報 1996—2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 62—165869 A (株式会社日立製作所), 22 7月, 1987 (22.07.87) (ファミリーなし)	1—16

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.08.01

国際調査報告の発送日

14.08.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木正紀



4E 8520

電話番号 03-3581-1101 内線 3424